

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Patent (JP-B) No 2982925

(24) Date of registration: 24.09.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
G11B 7/24

(21)Application number : 03-173447

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.06.1991

(72)Inventor : OGAWA YOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 02158746
02158749

Priority date : 19.06.1990
19.06.1990

Priority country : JP

JP

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM, INFORMATION RECORD, OPTICAL RECORDING METHOD AND PLAY BACK METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an optical recording medium which can perform highly sensitive excellent contrast recording and has durable stability and recording and readout method of information onto said optical recording medium.

CONSTITUTION: A substrate and a multi-layer film having a recording layer containing an organic pigment and a recording auxiliary layer and provided. Said recording auxiliary layer forms a compatible state with the organic pigment by radiation of recording optical beams having a specific wavelength to make an optical recording medium generate variation capable of being optically detected, and information is recorded. A multi-layer film wherein a separation layer is provided between a recording layer and the recording auxiliary layer may be used. By radiating optical beams for play back having a same wavelength as or different wavelength from the specific one onto an information record on which information is recorded, a difference in spectral characteristics between a non-recording part of the recording layer and a compatible formed part is detected to read out information.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2982925号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月29日

(24) 登録日 平成11年(1999)9月24日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

Y

G 1 1 B 7/00

6 2 6

G 1 1 B 7/00

6 2 6 Z

7/24

5 1 6

7/24

5 1 6

5 3 3

5 3 3 K

請求項の数11(全 32 頁)

(21) 出願番号

特願平3-173447

(22) 出願日

平成3年(1991)6月19日

(65) 公開番号

特開平4-348990

(43) 公開日

平成4年(1992)12月3日

審査請求日

平成9年(1997)3月28日

(31) 優先権主張番号

特願平2-158746

(32) 優先日

平2(1990)6月19日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(31) 優先権主張番号

特願平2-158749

(32) 優先日

平2(1990)6月19日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者

小川 善広

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

(74) 代理人

弁理士 渡辺 徳廣

審査官 木村 史郎

(56) 参考文献 特開 昭63-41189 (J P, A)

特開 昭63-39382 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁸, D B名)

B41M 5/26

G11B 7/00 626

(54) 【発明の名称】 光記録方法及び再生方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板、第1の波長の光に対して吸収極大を示す有機色素を含んでいる記録層、及び極性基を有する低分子化合物とポリマーを含み、且つ該基板上に積層されている記録補助層を具備している光記録媒体を用意する工程；及び該光記録媒体に記録用光ビームを照射して、該記録補助層と該有機色素とが相溶した状態を含み、該第1の波長よりも短波長側の光に対して吸収極大を示すピットを形成する工程、を有することを特徴とする情報の光記録方法。

【請求項2】 該光記録媒体は、該記録層と該記録補助層とが隔離層を挟んで積層されている構成を有するものであり、該記録用光ビームは該隔離層を破壊して該記録

2

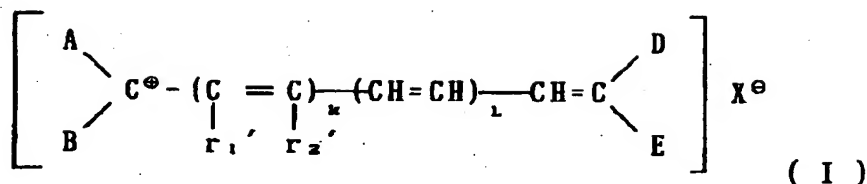
層中の有機色素と該記録補助層とが相互作用して相溶状態を形成させるに十分な強度を有するものである請求項1記載の光記録方法。

【請求項3】 該低分子化合物がマレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸エステルまたは脂肪酸エステルである請求項1または2記載の光記録方法。

【請求項4】 該有機色素がカチオン性色素である請求項1乃至3のいずれかの項に記載の光記録方法。

【請求項5】 該カチオン性色素が下記一般式(1)で示されるポリメチン系色素である請求項4の光記録方法。

【化1】

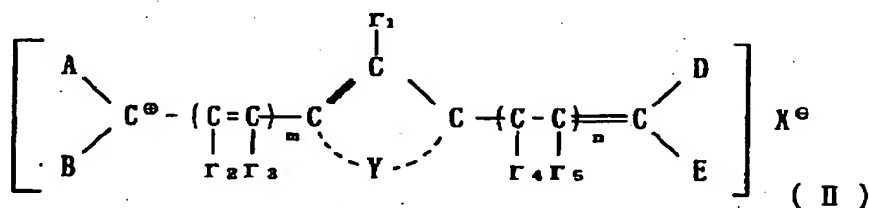


(式中、A、B、D及びEは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のステリル基及び置換もしくは未置換の複素環基から選ばれる基を示す。 r_1' 、 r_2' は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の環式アルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換

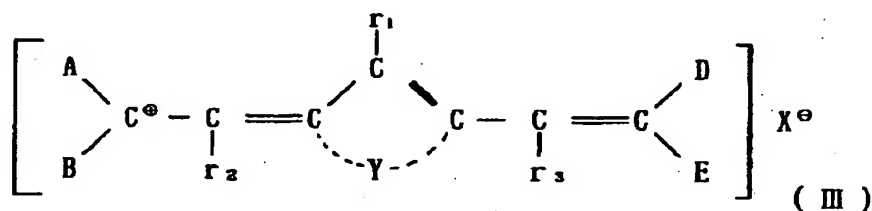
のアラルキル基及び置換もしくは未置換のアリール基から選ばれる基を示し、 k は0又は1、 L は0、1又は2で、 X^- はアニオンを意味する。)

【請求項6】該有機色素が下記一般式(I I)、(I I I)または(I V)で示される請求項1記載の光記録方法。

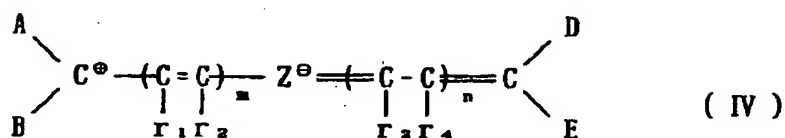
【化2】



【化3】



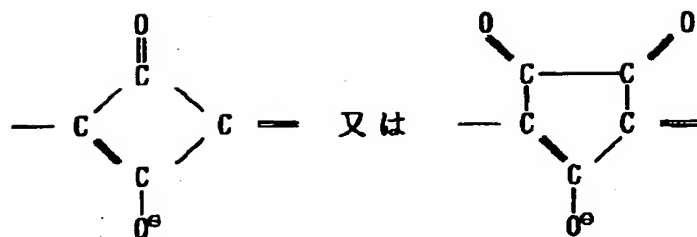
【化4】



(式中、A、B、D、E及び X^- は請求項5の記載と同義であり、 $r_1 \sim r_5$ は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基又は置換もしくは未置換のアリール基を示す。Yは置換もしくは未置換の5員環又

は6員環を完成するのに必要な原子群を有する2価の有機残基を示す。 Z^- は

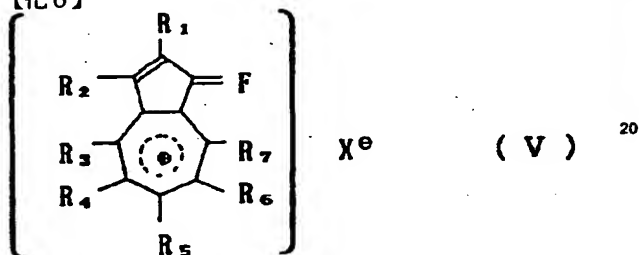
【化5】



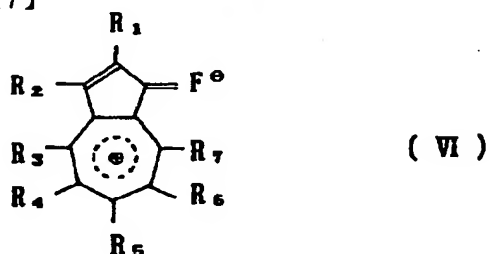
を示す。m, nは0, 1又は2である。)

【請求項7】 該有機色素が下記一般式(V), (VI)または(VII)で示される請求項1記載の光記録方法。

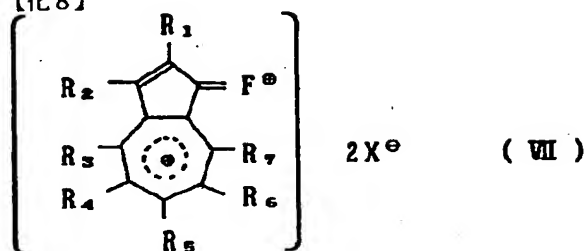
【化6】



【化7】



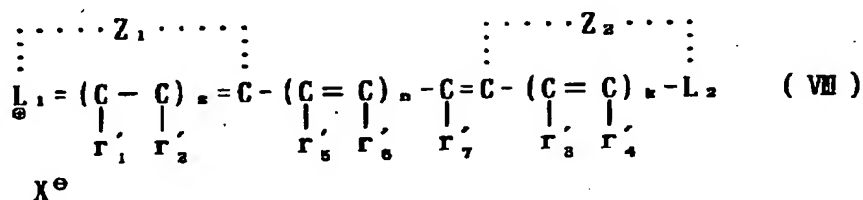
【化8】



(式中、R₁~R₇は水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機残基を示し、R₁~R₇は結合して置換または未置換の縮合環を形成してもよい。X⁻はアニオンを示し、Fは2価の有機残基を示す。)

【請求項8】 該有機色素が下記一般式(VIII)、(IX)、(X)または(XI)で示される請求項1記載の光記録方法。

【化9】



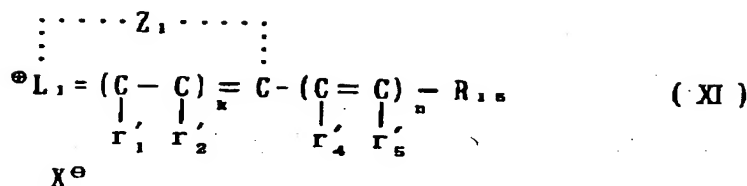
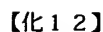
【化10】

7

8



10



30

40

50

【従来の技術】従来、光を用いて記録を行なう方法として、例えば、「オブティカル エンジニアリング (Optical Engineering)、Vol. 15 No. 2 March-April 1976年、pp99～“Review and Analysis of Optical Recording Media”」に記載されている様に、光ビーム、例えばレーザー光を光記録媒体の記録層へ照射することにより、記録

層に変形や孔を生じさせるタイプや、バブルを形成させるタイプ、および光学特性を変化させるタイプ等が知られている。

【0003】そして、例えば、記録層に変形を生じさせて記録を行なうタイプの光記録媒体としては、基板上にTe、Bi、Sn、Sb、In等の低融点金属やシアニン系、スクワリウム系、フタロシアニン系、テトラヒドロコリン系、ポリメチン系、ナフトキノン系、ベンゼンジチオールニッケル錯体等の染・顔料（有機色素）、及びこれら有機色素との複合系の薄膜を設けて構成されて

【0004】これらの薄膜からなる光記録層は光ビームの照射を受け、その吸収率に応じて熱エネルギーに加え、そのヒートモードによって記録層が溶解又は昇華し、記録ピットが形成される。

【0005】ところで、近年上記の記録層材料のうち、有機系色素が安価な光記録媒体を得ることができるため注目されている。すなわち、色素記録媒体は、溶媒塗布法により基板上に記録層として形成することができ、真空蒸着法で形成される低融点金属化合物よりも、量産性に優れている。

【0006】有機色素を記録層に用いた光記録媒体の記録ピット部では、有機色素の熱分解による脱色によって反射率が低下し、かつ記録ピット部の変形による光学的散乱の効果によって、記録ピット部における情報再生レーザー光の反射光量が変化するために、記録情報を検知することができる。

【0007】しかし、一般に記録用光源として用いられる、半導体レーザーの発振波長である長波長側に吸収特性をもつ有機色素は、十分なS/N比を有する記録を行なうためには、例えば830nmの波長のレーザーに対して記録感度が100mJ/cm²以上必要であり、データの転送速度を速める為に高速で記録するには、より大出力のレーザー光線が必要となり、ハードウェアの耐久性、適合性を考慮すると、併せて記録媒体の感度を高める必要がある。

【0008】また、光記録媒体の中でカード状の外形を有する光カードはISO (International Organization for Standardization) の規格から0.74~0.76mmの厚さが要求されている。一方、光記録媒体の基板表面のゴミやキズの影響を少なくするためには、基板の厚みはできるだけ厚い方が有利であり、通常0.4~0.6mm程度の厚みが適している。また、保護基板は0.15~0.4mm程度の厚みが要求されている。したがって、上記の厚みの光カード媒体を得るためには、基板上に設けられた記録層上に厚み0.5~1mm程度の中空部を設け、その上に保護基板を積層したエアークラッド構造とすることは困難である。従って、光カード等の薄型の光記録媒体に於ては記録層上に保護層が接着層を

介して積層する密着構造のものが必然となる。

【0009】しかしながら、密着構造を有する光記録媒体にレーザー光源を用いて光記録を行った場合、中空構造を有する光記録媒体と比較して、レーザー光の照射によって発生した熱が密着構造部に速やかに拡散し、かつ密着された構造のために、レーザー光の照射により形成される記録ピット部の熱変形が抑制され、また色素記録媒体等の熱分解も抑制される。その結果、密着構造の光記録媒体の記録感度は、中空構造の光記録媒体と比較して1/3~1/5に低下する。

【0010】この様な問題点を解決するものとして、本出願人は特開昭62-239437号公報に、記録層中に有機色素と熱によってラジカルを生成する遊離基発生化合物を含有させて光照射部で有機色素とラジカルを反応させて脱色部を形成して記録を行なう、記録感度を向上させた光記録媒体を開示している。

【0011】しかしながら、この光記録媒体は、ピット部の有機色素の反応が記録時には完全には終了していないと考えられ、記録コントラストが経時的に変化してしまうという問題点があり、また記録ピットの周辺部分にも脱色領域が生じ、ピット径が拡大してしまうという問題点がある。

【0012】また、ノボティニ及びアレキサンドル (Novotny and Alexandru) 「ジャーナル オブ アプライド フィジクス (Journal of Applied Physics)」, Vol. 50, No. 3, pp1215~ (1979年3月) の論文には、耐熱性の有機色素を樹脂基板上に積層して、レーザービームの照射によって基板中に有機色素を拡散させてスペクトル特性を変化させることにより記録を行なう方法が記載されている。しかしながら、光記録媒体用基板への有機色素の拡散によるスペクトル特性の変化では、十分なコントラスト比（例えば光カードの場合0.4以上）の記録を行なうことができなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い記録感度及び優れた耐久安定性を有する光記録媒体に優れたS/N比を示す記録を行なうことができる記録方法を提供することにある。更に、本発明の他の目的はコントラストの優れた再生を行なうことのできる再生方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、基板、第1の波長の光に対して吸収極大を示す有機色素を含んでいる記録層、及び極性基を有する低分子化合物とポリマーを含み、且つ該基板上に積層されている記録補助層を具備している光記録媒体を用意する工程；及び該光記録媒体に記録用光ビームを照射して、該記録補助層と該有機色素とが相溶した状態を含み、該第1の波長よりも短波長側の光に対して吸収極大を示すピットを形成する

工程、を有することを特徴とする情報の光記録方法である。

【0015】本発明の光記録方法においては、該光記録媒体は、該記録層と該記録補助層とが隔離層を挟んで積層されている構成を有するものであり、該記録用光ビームは該隔離層を破壊して該記録層中の有機色素と該記録補助層とが相互作用して相溶状態を形成させるに十分な強度を有するものが好ましい。

【0016】また、本発明は基板、第1の波長の光に対して吸収極大を示す有機色素を含んでいる記録層、及び極性基を有する低分子化合物とポリマーを含み、且つ該基板上に積層されている記録補助層を具備し、該記録補助層と該有機色素とが相溶した状態を含み、該第1の波長よりも短波長側の光に対して吸収極大を示すピットによって情報が記録されている情報レコードを用意する工程；及び該情報レコードに再生光を照射して該ピットにおけるスペクトル特性の周囲との変化を検出して該情報を再生する工程、とを有することを特徴とする情報の再生方法である。

【0017】本発明の再生方法においては、該情報レコードは、該記録層と該記録補助層とが隔離層を挟んで積層されている構造を有し、該隔離層は該ピットにおいて破壊されて該記録層中の有機色素と記録補助層とが相溶した状態を形成しているのが好ましい。また、該再生光が該ピットにおけるスペクトル特性の周囲との変化を検出するに十分であって、且つ非ピット部における該隔離層を破壊するに不十分な強度を有するのが好ましい。

【0018】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光記録媒体は、所定波長を有する記録用光ビーム及び該所定波長と同じ波長を有する再生用光ビームもしくは該所定波長と異なる波長を有する再生用光ビームを利用する形式のもので、基板と、有機色素を含有する記録層及び記録補助層を有する多層膜とを具備し、該記録補助層は、該記録用光ビームの照射によって、該有機色素との相溶状態を形成し該光記録媒体に光学的に検出可能な変化を生じさせるものである。

【0019】即ち、本発明は、前述の従来の光記録媒体の様に記録用光ビームの照射部に於て有機色素を反応させて記録するのではなく、有機色素の構造を実質的に破壊することなく、記録補助層に含まれる極性基と有機色素間の相互作用、詳しくは、極性基と有機色素中の π 電子との相互作用が生じる様な相溶状態を記録光照射部に形成して有機色素の吸収帯を長波長側（深色効果）もしくは短波長側（浅色効果）に移動させ、スペクトル特性を有機色素記録層と変化させることにより記録を行なうものである。本発明によれば、有機色素層と記録補助層の相溶状態は記録用光ビームの照射によって瞬時に形成された後、急冷されて固定される為、この状態は熱的に安定で記録を経時的に安定に保持でき、保存安定性に優れた光記録媒体を得ることができるものである。

【0020】又、本発明は有機色素との相互作用を生じさせる機能を基板から分離したことにより、記録に最適なスペクトル特性の変化を与える相溶状態をもたらす材料を用いることができ、高性能の光記録媒体が得られるものである。

【0021】次に、本発明を図を用いて詳細に説明する。図1は本発明の光記録媒体を示す模式的断面図であり、図1(a)は本発明の光記録媒体の一実施態様を、図1(b)は他の実施態様を示す模式的断面図である。

【0022】本発明の図1(a)に示す光記録媒体は、基板2上に記録層3、極性基を含むポリマーを含有する記録補助層5が順次積層され、接着層6を介して保護基板7が積層されている。

【0023】また、本発明の図1(b)に示す光記録媒体は、プレフォーマットパターン凹凸を有する基板2上に、有機色素を含有する記録層3、該記録層3の上に隔離層4及び極性基を含むポリマーを含有する記録補助層5が順次積層されてなる多層膜8を設け、さらにその上に接着層6を介して保護基板7を積層してなるものである。

【0024】そして、該隔離層4は通常は記録層3と記録補助層5の間を離間して、この2層間での相互作用の発生を防止し、該光記録媒体に記録用光ビーム9が照射されると、図2に示す様に記録層に於て発生した熱によって溶融して破壊されるよう構成されている。又、記録補助層5は、隔離層の破壊の結果、記録層3と接触すると共に、該記録用光ビームの照射によって少なくとも記録層3と記録補助層5の界面に於て、記録補助層中の極性基が有機色素に作用して有機色素の吸収帯を移動させて再生用光ビームに対するスペクトル特性を変化させる様な相溶状態を形成し、光記録媒体に光学的に検出可能な変化（ピット10）を生じさせるものである。

【0025】そして、本発明の光記録媒体への情報の記録方法は、光記録媒体1に記録用光ビーム9を照射して、少なくとも記録層3と極性基を含むポリマーを含有する記録補助層5の界面に於て、有機色素と記録補助層との間で該極性基が該有機色素に作用して、再生用光ビームに対する有機色素のスペクトル特性が変化する様な相溶状態を形成せしめて記録を行なうものである。又は、上記光記録媒体1に記録用光ビーム9を照射して、隔離層4を破壊すると共に該記録層と該記録補助層の間で、極性基が該有機色素に作用して再生用光ビームに対する有機色素のスペクトル特性が変化する様な相溶状態を形成させて記録を行なうものである。

【0026】本発明に於ける相溶状態とは、有機色素が記録補助層中に拡散した混合状態及び／又は、該記録補助層中の極性基が記録層中に拡散した混合状態及び／又は、有機色素が該記録補助層と溶解した状態で、且つ記録補助層中の極性基が有機色素に作用して有機色素の吸収スペクトルにおける吸収帯が移動した状態である。

【0027】本発明に於て、情報の記録は有機色素の反応による脱色を主とするものでなく、上記した相溶状態の有機色素と記録補助層間での極性基と有機色素の π 電子との相互作用によって生じるスペクトル特性の変化を主として記録に用いるもので、この相溶状態が熱的安定性に優れ、且つエネルギー的にも安定化しているため、保存安定性の良い高性能な光記録媒体を得ることができる。

【0028】本発明に於て、記録補助層としては、有機色素との相溶状態を形成したとき有機色素の吸収スペクトルの吸収帯を移動させることのできる極性基を含むポリマーを含有することが好ましい。即ち、極性基を含むポリマーは記録用光ビームの照射によって軟化溶解し、有機色素と相溶状態を形成する。

【0029】一方、有機色素は一般に共役二重結合を有し、その分子中の π 電子の移動によって光の吸収、及び反射現象が生じていると考えられている。そして、本発明における相溶状態に於ては、有機色素と極性基の接近によって π 電子の移動を極性基が阻害もしくは促進させるため有機色素の吸収スペクトルの吸収帯が、短波長側もしくは長波長側に移動すると考えられる。

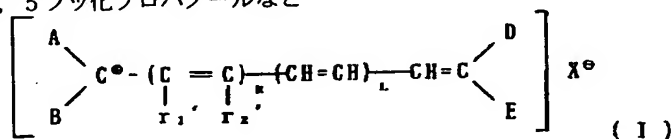
【0030】本発明の極性基としては、例えば、吸収帯を短波長側に移動させるものとして、カルボキシル基、アミド基、アミン水酸基などが挙げられ、また、吸収帯を長波長側に移動させるものとして、ハロゲンを含む基などが挙げられる。

【0031】そして、本発明に於て、極性基を含むポリマーとは、上記極性基を有する化合物をポリマーと混合したものや上記極性基を有する化合物をポリマーに含浸させたものをいう。

【0032】具体的には、

① ナイロン（アミド基を有するポリマー）やポリエステル系ポリマーに極性化合物として、マレイン酸、フタル酸、無水フタル酸、無水マレイン酸やテレフタル酸エステル、脂肪酸エステル、5フッ化プロパノールなどを2～30wt%、好ましくは5～10wt%混合させたものや、

【0033】② 比較的に自由体積の大きいポリマー（例えば、セルロース誘導体、芳香族アミド等）中に極性化合物として、マレイン酸、フタル酸、無水マレイン酸、テレフタル酸エステル、無水フタル酸、脂肪酸エステル、カルボン酸アミド類、5フッ化プロパノールなど



【0040】式中、A、B、D及びEは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、置換

を5～30wt%、特に10～20wt%含浸させたものが用いられる。

【0034】①の極性基を含有するポリマーは、ポリマーペレットと極性化合物を混合した後、押し出し成形することで製造でき、又、②のポリマーは、溶媒キャスト法で製造できる。即ち、有機溶媒中に膨潤剤として、ホルムアミド、水、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸カリウム、塩化カリウム等を10～200wt%添加し、更にポリマーを溶解させた後、ガラス基板にドクターブレード等で塗布した後、溶媒を蒸発させて多孔質のフィルムを作製し、上記極性化合物中に浸漬、もしくは上記極性化合物をポリマーの貧溶媒に溶解した溶液中に浸漬して作製できる。

【0035】そして、本発明に於て、有機色素にカチオン性色素を用いる場合、ナイロンやポリエステル系ポリマーにマレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸エステル、脂肪酸エステルを混合させたものは色素の吸収帯を短波長側に大きく移動させることができるとともに相溶状態が安定で好ましい。

【0036】又、本発明の記録層に用いる有機色素としては、例えば、アントラキノン誘導体（特に、インダスレン骨格を有するもの）、ジオキサジン化合物及びその誘導体、トリフェノジチアジン化合物、フェナンスレン誘導体、ポリメチン系化合物、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、ピリリウム系化合物、キサンテン系化合物、トリフェニルメタン系化合物、クロコニウム系色素、アゾ色素、クロコン類、アジン類、インジゴイド類、ポリメチン系色素、アズレン類、スクアリウム誘導体、硫化染料及び金属のジチオラート錯体等を挙げることができる。

【0037】これらの有機色素の中でも、ポリメチン系やシアニン系に代表されるカチオン性色素は記録補助層との混合状態を安定に維持できる点で好ましく、更に下記に示すカチオン性色素は記録感度に優れ、又、相溶状態を極めて安定に維持できると共に、スペクトル特性がより大きく変化するために良好なコントラストの記録を行なうことができ特に好ましい。

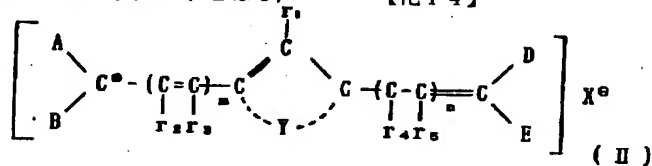
【0038】そのカチオン性色素を以下に挙げる。一般式(1)で表わされるポリメチン系色素。

【0039】

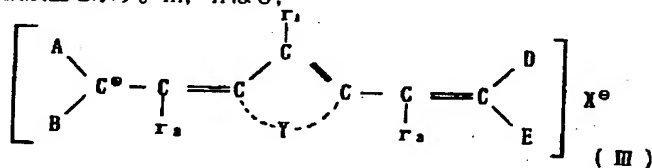
【化13】

もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のステリル基及び置換もしくは未置換の複素環基から選ばれた基を示す。 r_1' 、 r_2' は水素原子、置換もしくは

未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の環式アルキル基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基及び置換もしくは未置換のアリール基から選ばれる基を示し、kは0又は1、Lは0、

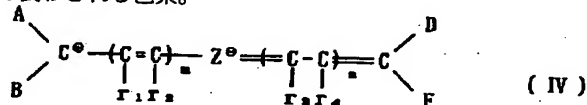


【0043】式中、A、B、D、E及びX[•]は上記と同義で、r₁～r₅は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基又は置換もしくは未置換のアリール基を示す。Yは5員環又は6員環を完成するに必要な原子群を有する2価の有機残基を示す。m、nは0、



【0046】式中、A、B、D、E、r₁、r₂、r₃、Y及びX[•]は上記と同義である。

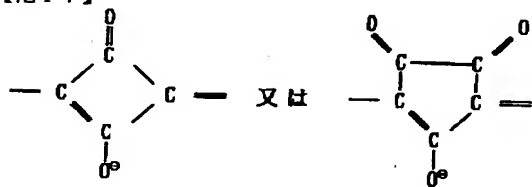
【0047】一般式(IV)で表わされる色素。



【0049】式中、A、B、D、E、r₁、r₂、r₃、r₄、m及びnは上記と同義で、Z[•]は

【0050】

【化17】

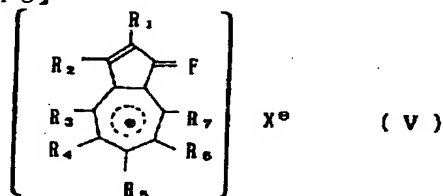


【0051】を示す。

【0052】一般式(V)、(VI)又は(VII)で表わされるアズレニウム系色素。

【0053】

【化18】



【0054】

【化19】

1又は2で、X[•]はアニオンを意味する。

【0041】一般式(II)で表わされる色素。

【0042】

【化14】

1又は2である。

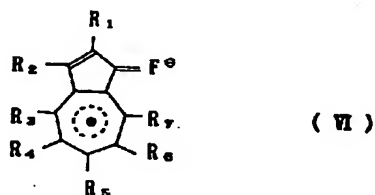
【0044】一般式(III)で表わされる色素。

【0045】

【化15】

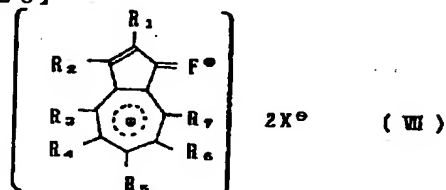
【0048】

【化16】



【0055】

【化20】



【0056】式中、R₁～R₇は水素原子、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子）又は1価の有機残基を表わす。1価の有機残基としては、広範なものから選択することができる。

【0057】又、R₁とR₂、R₂とR₃、R₃とR₄、R₄とR₅、R₅とR₆およびR₆とR₇の組合せのうち少なくとも1つの組合せで置換又は未置換の縮合環を形成してもよい。縮合環としては5員、6員、または7員環の縮合環であり、芳香族環（ベンゼン、ナフタレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、メチルベンゼン

17

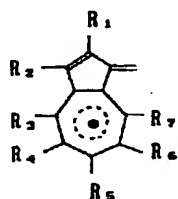
ン、エチルベンゼン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼンなど)、複素環(フラン環、ベンゾフラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、キノリン環、チアゾール環など)、脂肪族環(ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレンなど)が挙げられる。X⁻ は上記と同義でアニオンを示す。

【0058】Fは2重結合によって結合した2価の有機残基を表わす。かかるFを含む本発明の具体的な例として、下記一般式(1)～(11)で表わされるものを挙げる事ができる。但し、式中のQ⁺ は下記のアズレニウム塩核を示し、式中のQ⁺を除く右边がFを示している。

【0059】アズレニウム塩核(Q⁺)

【0060】

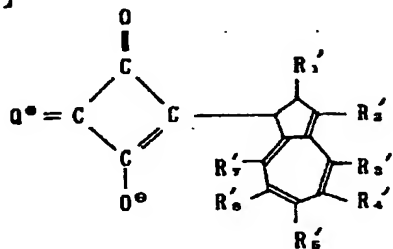
【化21】



【0061】一般式(1)

【0062】

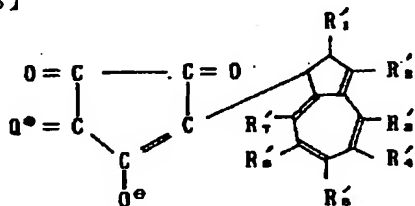
【化22】



【0063】一般式(2)

【0064】

【化23】

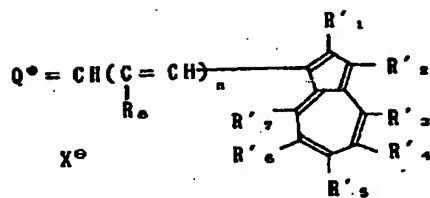


【0065】一般式(3)

【0066】

【化24】

18

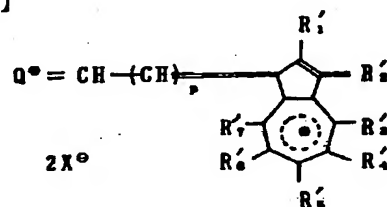


【0067】R₁'～R₇'はR₁～R₇と同義である。又、Q⁺で示すアズレニウム塩核と前記式(3)における右辺のアズレン塩核とは対称であってもよく又は非対称であってもよい。

【0068】一般式(4)

【0069】

【化25】

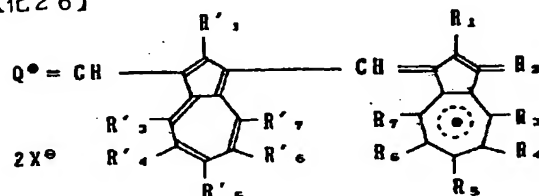


20

【0070】一般式(5)

【0071】

【化26】

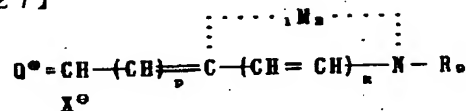


30

【0072】一般式(6)

【0073】

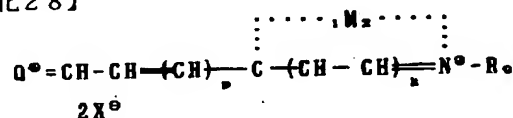
【化27】



【0074】一般式(7)

【0075】

【化28】



40

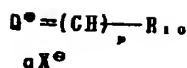
【0076】式中、Mは含窒素複素環を完成するのに必要な非金属原子群を表わす。

【0077】一般式(8)

【0078】

【化29】

19

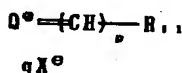


【0079】式中、R₁₀は置換又は未置換のアリール基あるいはそれらのカチオン基を表わす。pは1から8までの整数を表わす。qは1又は2である。

【0080】一般式(9)

【0081】

【化30】

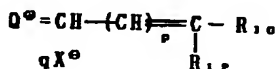


【0082】式中、R₁₁は複素環基あるいはそれらのカチオン基を表わす。

【0083】一般式(10)

【0084】

【化31】

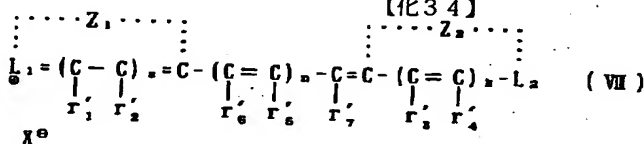


【0085】式中、R₁₂は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表わす。

【0086】一般式(11)

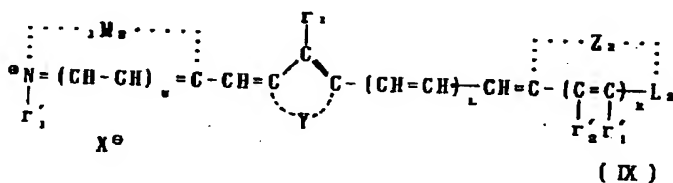
【0087】

【化32】



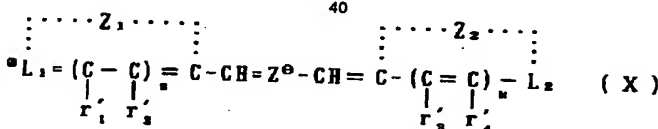
【0094】一般式(IX)

【0095】



【0096】一般式(X)

【0097】



【0098】一般式(XI)

【0099】

【化37】

【化35】

【化36】

【化37】

【化38】

【化39】

【化40】

【化41】

【化42】

【化43】

【化44】

【化45】

【化46】

【化47】

【化48】

【化49】

【化50】

【化51】

【化52】

【化53】

【化54】

【化55】

【化56】

【化57】

【化58】

【化59】

【化60】

【化61】

【化62】

【化63】

【化64】

【化65】

【化66】

【化67】

【化68】

【化69】

【化70】

【化71】

【化72】

【化73】

【化74】

【化75】

【化76】

【化77】

【化78】

【化79】

【化80】

【化81】

【化82】

【化83】

【化84】

【化85】

【化86】

【化87】

【化88】

【化89】

【化90】

【化91】

【化92】

【化93】

【化94】

【化95】

【化96】

【化97】

【化98】

【化99】

【化100】

【化101】

【化102】

【化103】

【化104】

【化105】

【化106】

【化107】

【化108】

【化109】

【化110】

【化111】

【化112】

【化113】

【化114】

【化115】

【化116】

【化117】

【化118】

【化119】

【化120】

【化121】

【化122】

【化123】

【化124】

【化125】

【化126】

【化127】

【化128】

【化129】

【化130】

【化131】

【化132】

【化133】

【化134】

【化135】

【化136】

【化137】

【化138】

【化139】

【化140】

【化141】

【化142】

【化143】

【化144】

【化145】

【化146】

【化147】

【化148】

【化149】

【化150】

【化151】

【化152】

【化153】

【化154】

【化155】

【化156】

【化157】

【化158】

【化159】

【化160】

【化161】

【化162】

【化163】

【化164】

【化165】

【化166】

【化167】

【化168】

【化169】

【化170】

【化171】

【化172】

【化173】

【化174】

【化175】

【化176】

【化177】

【化178】

【化179】

【化180】

【化181】

【化182】

【化183】

【化184】

【化185】

【化186】

【化187】

【化188】

【化189】

【化190】

【化191】

【化192】

【化193】

【化194】

【化195】

【化196】

【化197】

【化198】

【化199】

【化200】

【化201】

【化202】

【化203】

【化204】

【化205】

【化206】

【化207】

【化208】

【化209】

【化210】

【化211】

【化212】

【化213】

【化214】

【化215】

【化216】

【化217】

【化218】

【化219】

【化220】

【化221】

【化222】

【化223】

【化224】

【化225】

【化226】

【化227】

【化228】

【化229】

【化230】

【化231】

【化232】

【化233】

【化234】

【化235】

【化236】

【化237】

【化238】

【化239】

【化240】

【化241】

【化242】

【化243】

【化244】

【化245】

【化246】

【化247】

【化248】

【化249】

【化250】

【化251】

【化252】

【化253】

【化254】

【化255】

【化256】

【化257】

【化258】

【化259】

【化260】

【化261】

【化262】

【化263】

【化264】

【化265】

【化266】

【化267】

(X), (X1) 中で, L_1 , L_2 は置換された窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子又はテルル原子を示し、 Z_1 は置換されてもよいピリリウム、チオピリリウム、セレンピリリウム、テルロピリリウム、ベンゾピリリウム、ベンゾチオピリリウム、ベンゾセレンピリリウム、ベンゾテルロピリリウム、ナフトピリリウム、ナフトチオピリリウム、ナフトセレンピリリウム又はナフトテルロピリリウムを完成するに必要な原子群、 Z_2 は置換されてもよいピラン、チオピラン、セレンピラン、テルロピラン、ベンゾピラン、ベンゾチオピラン、ベンゾセレンピラン、ベンゾテルロピラン、ナフトピラン、ナフトチオピラン、ナフトセレンピラン又はナフトテルロピランを完成するに必要な原子群を示す。 s は0又は1の整数である。 R_{15} は置換または未置換のアリール基、もしくは置換または未置換の複素環基を示す。 r_3, \dots, r_7 は前述の r_1, r_2 と同義である。 $K, n, M, r_1', r_2', r_1, Y, Z^-, X^-$ は前述と同義である。

【0101】上記一般式中の略号についてさらに詳しく述べる。 A, B, D 及び E は、水素原子又はアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i so-プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 i so-ブチル基、 t -ブチル基、 n -アミル基、 t -アミル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 t -オクチル基など) を示し、さらに他のアルキル基、例えば置換アルキル基 (例えば、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、2-アセトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルフェートプロピル基、4-スルフェートブチル基、 N -(メチルスルホニル)-カルバミルメチル基、3-(アセチルスルファミル)プロピル基、4-(アセチルスルファミル)ブチル基など)、環式アルキル基 (例えば、シクロヘキシル基など)、アルケニル基 (ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ドデシニル基、プレニル基など)、アラルキル基 (例えば、ベンジル基、フェネチル基、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルメチル基など)、置換アラルキル基 (例えば、カルボキシベンジル基、スルホベンジル基、ヒドロキシベンジル基など) を包含する。

【0102】 $r_1', r_2', r_3', r_4', r_5', r_6', r_7'$ は水素原子又はアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i so-プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 i so-ブチル基、 t -ブチル基、 n -アミル基、 t -アミル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 t -オクチル基など) を示し、さらに他のアルキル基、例えば置換アルキル基 (例えば、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロ

キシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、2-アセトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルフェートプロピル基、4-スルフェートブチル基、 N -(メチルスルホニル)-カルバミルメチル基、3-(アセチルスルファミル)プロピル基、4-(アセチルスルファミル)ブチル基など)、環式アルキル基 (例えば、シクロヘキシル基など)、置換もしくは未置換のアルケニル基 (ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ドデシニル基、プレニル基など)、アラルキル基 (例えば、ベンジル基、フェネチル基、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルメチル基など)、置換アラルキル基 (例えば、カルボキシベンジル基、スルホベンジル基、ヒドロキシベンジル基など) を包含する。

【0103】さらに、 R_1, R_2, R_3, R_4 および R_5 は置換もしくは未置換のアリール基 (例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、トリメトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、ジプロピルアミノフェニル基、ジベンジルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基など)、置換もしくは未置換のアリール基 (フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、プロモフェニル基、ジプロモフェニル基、ニトロフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジベンジルアミノフェニル基など) を示す。

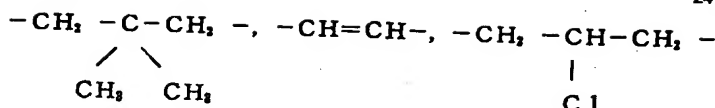
【0104】 k, s は0又は1で、 L, m, n は0, 1又は2である。

【0105】 r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 は水素原子、ハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)、アルキル基 (メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -アミル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 t -オクチル基など)、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基など)、置換もしくは未置換のアリール基 (フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、クロロフェニル基、ニトロフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基など) を示す。

【0106】 Y は2価の炭化水素基で、例えば

【0107】

【化38】 $-CH_2-CH_2-$, $-(CH_2)_3-$,



【0108】などを表わし、これらの5員環又は6員環は、ベンゼン環、ナフタレン環などと縮合されていてもよい。

【0109】 $R_1 \sim R_7$ 及び $R_1' \sim R_7'$ は水素原子、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）の他に、置換もしくは未置換のアルキル基（メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*t*-オクチル基など）、置換もしくは未置換のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基など）、置換もしくは未置換のアリール基（フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、メトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、トリメトキシフェニル基、エトキシフェニル基、クロロフェニル基、ニトロフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、ジプロピルアミノフェニル基、ジベンジルアミノフェニル、ジフェニルアミノフェニル基など）、置換もしくは未置換のアラルキル基（ベンジル基、2-フェニルエチル基、2-フェニル-1-メチルエチル基、プロモベンジル基、2-プロモフェニルエチル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、ニトロベンジル基）、アシル基（アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基、ナフトイル基、フタロイル基、フロイル基など）、置換もしくは未置換アミノ基（アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基など）、置換もしくは未置換スチリル基（スチリル基、ジメチルアミノスチリル基、ジエチルアミノスチリル基、ジプロピルアミノスチリル基、メトキシスチリル基、エトキシスチリル基、メチルスチリル基など）、ニトロ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基又は置換もしくは未置換アリールアゾ基（フェニルアゾ基、 α -ナフチルアゾ基、 β -ナフチルアゾ基、ジメチルアミノフェニルアゾ基、クロロフェニルアゾ基、ニトロフェニルアゾ基、メトキシフェニルアゾ基、トリルアゾ基など）、置換もしくは未置換の複素環基（例えば、ピリジル基、キノリル基、レピジル基、メチルピリジル基、フリル基、チエニル基、インドリル基、ピロール基、カルバゾリル基、*N*-エチルカルバゾリル基など）、2, 2-ジフェニルビニル基、2-フェニル-2-メチルビニル基、2-（ジメチルアミノフェニル）-2-フェニルビニル基、2-（ジエチルアミノフェニル）-2-フェニルビニル基、2-（ジベンジルアミノフェニル）-2-フェニルビニル基、2, 2-ジ

（ジエチルアミノフェニル）ビニル基、2, 2-ジ（メトキシフェニル）ビニル基、2, 2-ジ（エトキシフェニル）ビニル基、2-（ジメチルアミノフェニル）-2-メチルビニル基、2-（ジエチルアミノフェニル）-2-エチルビニル基などを挙げるができる。

【0110】又 $R_1' \sim R_7'$ も $R_1 \sim R_7$ と同様に縮合環を形成しても良い。 R_8 は、水素原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など）又はアリール基（フェニル基、トリル基、キシリル基など）を表わす。

【0111】 R_9 は、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など）、置換アルキル基（2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-クロロプロピル基、3-プロモプロピル基、3-カルボキシプロピル基など）、環式アルキル基（シクロヘキシル基、シクロプロピル基）、アリル基、アラルキル基（ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルメチル基）、置換アラルキル基（メチルベンジル基、エチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基など）、アリール基（フェニル基、トリル基、キシリル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基）、又は置換アリール基（クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、エチルフェニル基、メトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、アミノフェニル基、ニトロフェニル基、ヒドロキシフェニル基など）を表わす。

【0112】 R_{10} は置換又は未置換のアリール基（フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、アントラリル基、ピレニル基、メトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、トリメトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ジエトキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、プロモフェニル基、ジプロモフェニル基、トリプロモフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ニトロフェニル基、アミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、ジベンジルアミノフェニル基、ジプロピルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、ピペリジニルフェニル基、ピペラジノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、ベンゾイルアミノフェニル基、アセチルフェニル基、ベンゾイルフェニル基、シアノフェニル基など）を表わす。

【0113】 R_{11} はフラン、チオフエン、ベンゾフラン、チオナフテン、ジベンゾフラン、カルバゾール、フェノチアジン、フェノキサジン、ピリジンなどの複素環から誘導された1価の複素環基を表わす。

【0114】 R_{12} は水素原子、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)又は置換もしくは未置換のアリール基(フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ニトロフェニル基、アミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、アントラリル基、ピレニル基など)を表わす。

【0115】 R_{13} および R_{14} は水素原子、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)、アルコキシル基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、エトキシエチル基、メトキシエチル基など)、アリール基(フェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、ピフェニル基、メトキシフェニル基など)、置換もしくは未置換のスチリル基(スチリル基、 p -メチルスチリル基、 o -クロロスチリル基、 p -メトキシスチリル基など)、置換もしくは未置換の4-フェニル1, 3-ブタジエニル基(4-フェニル1, 3-ブタジエニル基、4-(p -メチルフェニル)-1, 3-ブタジエニル基など)、又は置換もしくは未置換の複素環基(キノリル基、ピリジリル基、カルバゾリル基、フリル基など)を表わす。

【0116】 M はピリジン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、2-キノリン、4-キノリン、イソキノリン又はインドールなどの含窒素複素環を完成するに必要な原子群で、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)、アリール基(フェニル基、トリル基、キシリル基など)、アルアルキル基(ベンジル基、 p -トリルメチル基など)によって置換されていてもよい。

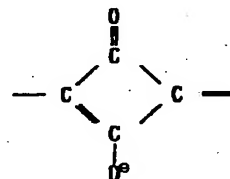
【0117】 X^- はアニオンで塩素イオン、臭素イオ

ン、ヨウ素イオン、過塩素酸塩イオン、ベンゼンスルホン酸塩イオン、 p -トルエンスルホン酸塩イオン、メチル硫酸塩イオン、エチル硫酸塩イオン、プロピル硫酸塩イオン、テトラフルオロホウ酸塩イオン、テトラフェニルホウ酸塩イオン、ヘキサフルオロリン酸塩イオン、ベンゼンスルフィン酸塩イオン、酢酸塩イオン、トリフルオロ酢酸塩イオン、プロピオン酸塩イオン、安息香酸塩イオン、シュウ酸塩イオン、コハク酸塩イオン、マロン酸塩イオン、オレイン酸塩イオン、ステアリン酸塩イオン、クエン酸塩イオン、一水素ニリン酸塩イオン、二水素一リン酸塩イオン、ペンタクロロスズ酸塩イオン、クロロスルホン酸塩イオン、フルオロスルホン酸塩イオン、トリフルオロメタンスルホン酸塩イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸塩イオン、モリブデン酸塩イオン、タングステン酸塩イオン、チタン酸塩イオン、ジルコン酸塩イオンなどを表わす。

【0118】これらの有機色素の具体例を表1にあげるが、これらに限定はされるものではない。また、 Z^- が

【0119】

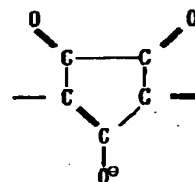
【化39】



【0120】のときを Za^- 、 Z^- が

【0121】

【化40】





















【0122】のときを Zb^- として表わす。

【0123】

【表1】

表 1

No.	一般式	A	B	D	E	r ₁ '	r ₂ '	X	k=0, l=1
1	(I)	Ph	←	←	←	—	—	BF ₃	k=0, l=1
2	(I)	(CH ₃) ₂ N— 	Ph	(CH ₃) ₂ N— 	Ph	—	—	CdO ₂	k=0, l=1
3	(I)	(CH ₃) ₂ N— 	←	←	←	—	—	BF ₃	k=0, l=1
4	(I)	(C ₂ H ₅) ₂ N— 	Ph	(C ₂ H ₅) ₂ N— 	Ph	H	CH ₃ -	CdO ₂	k=1, l=0
5	(I)	(C ₂ H ₅) ₂ N— 	←	←	←	—	—	CdO ₂	k=0, l=1
6	(I)	(C ₂ H ₅) ₂ N— 		(C ₂ H ₅) ₂ N— 		—	—	CdO ₂	k=0, l=1
7	(I)	(C ₂ H ₅) ₂ N— 		(C ₂ H ₅) ₂ N— 		—	—	CdO ₂	k=0, l=1
8	(I)	(C ₂ H ₅) ₂ N— 	←	(CH ₃) ₂ N— 	←	H	CH ₃ -	BF ₃	k=1, l=0
9	(I)	(C ₂ H ₅) ₂ N— 	H	(C ₂ H ₅) ₂ N— 	←	—	—	CdO ₂	k=0, l=0

【0124】

40 【表2】

28

30

表 1 (续)

No.	一般式	A	B	D	E	r'	r _s	X	k=1, p=0
10	(1)					CH ₃	H	C ₂ O ₄	k=1, p=0
11	(1)					—	—	C ₂ O ₄	k=0, p=1
12	(1)					H	-C ₆ H ₅	BP ₂	k=1, p=0
13	(1)					—	—	C ₂ O ₄	k=0, p=1
14	(1)					—	—	C ₂ O ₄	k=0, p=1
15	(1)					H	CH ₃ -	C ₂ O ₄	k=0, p=1
16	(1)					—	—	C ₂ O ₄	k=1, p=0
17	(1)					—	—	C ₂ O ₄	k=0, p=1
18	(1)					—	—	C ₂ O ₄	k=0, p=1

【0125】

40 【表3】

表 1 (続)

No.	一般式	A	B	D	E	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	X	Y	m n=0
19	(II)		←	←	←	H	—	—	—	—	Cl	-(CH ₂) ₂ -	m=1 n=0
20	(II)		Ph		Ph	H	—	—	—	—	C(=O)-	-(CH ₂) ₂ -	m=0 n=0
21	(II)		Ph		Ph	H	—	—	—	—	C(=O)-	-(CH ₂) ₂ -	m=0 n=0
22	(II)		←	←	←	H	—	—	—	—	C(=O)-	-(CH ₂) ₂ -	m=0 n=0
23	(II)		←		←	H	—	—	—	—	C(=O)-	-(CH ₂) ₂ -	m=0 n=0
24	(II)		←	←	←	H	—	—	—	—	BF ₄		m=0 n=0
25	(II)		H		H	Cl	—	—	—	—	C(=O)-	-(CH ₂) ₂ -	m=0 n=0
26	(II)					H	—	—	—	—	C(=O)-	-(CH ₂) ₂ -	m=0 n=0

【0126】

40 【表4】

表 1 (続き)

No.	一般式	A	B	D	E	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	X	Y	n=1 n=1
27	(II)		CH ₃		CH ₃	Cl	H	←	←	←	←	CO ₂	-(CH ₂) _s -	n=1 n=1
28	(III)		←	←	←	Cl	H	←	←	←	←	CO ₂	-(CH ₂) _s -	
29	(III)		←	←	←	B	CH ₃	CH ₃	←	←	←	CO ₂		
30	(III)					Cl	H	H	←	←	←	CO ₂	-(CH ₂) _s -	
31	(IV)	Ph	←	←	←	B	←	←	←	←	←	←	←	n=1 n=1 Z=Za
32	(IV)		←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	n=0 n=0 Z=Za
33	(IV)		←	←	←	H	CH ₃	H	CH ₃	←	←	←	←	n=2 n=2 Z=Zb
34	(IV)					←	←	←	←	←	←	←	←	n=0 n=0 Z=Zb

【0127】

【表5】

表 1 (続き)

No.	一般式	A	B	D	E	r ₁	r ₂	r ₃	r ₄	r ₅	X	Y	n=1 n=1 Z=2b
35	(IV)					H	←	←	←	←	—	—	
36	(IV)		←	←	←	—	—	—	—	—	—	—	n=0 n=0 Z=2a
37	(IV)		Ph		Ph	—	—	—	—	—	—	—	n=0 n=0 Z=2b
38	(IV)		Ph		Ph	—	—	—	—	—	—	—	n=0 n=0 Z=2a

(18)

第2982925号

36

【0128】

【表6】

10

20

30

40

50

表 1 (続)

No.	一般式	F	X	
39	(V)	(3)	C ₂₀	$R_1=R_2=R_3=R_4=R'_1=R'_2=R'_3=R'_4=R_5=R_6=R'_5=R'_6=CH_3$, $R_4=R'_4=CH(CH_3)_2$, $R_6=NO_2$, $n=1$
40	(V)	(3)	C ₂₀	$R_1=R_2=R_3=R_4=R'_1=R'_2=R'_3=R'_4=H$, $R_5=R_6=R'_5=R'_6=CH_3$, $R_4=R'_4=CH(CH_3)_2$, $R_6=H$, $n=2$
41	(V)	(3)	I	$R_1=R_2=R_3=R'_1=R'_2=R'_3=H$, $R_4=R_5=R'_4=R'_5=CH_3$, R_2 と R_6 及び R'_2 と R'_6 は $-(CH)_n$ で環化 $n=0$
42	(V)	(3)	C ₂₀	$R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R'_1=R'_2=R'_3=R'_4=R'_5=R'_6=H$, $n=2$
43	(V)	(3)	C ₂₀	$R_1=R_2=R_3=R_4=R'_1=R'_2=R'_3=R'_4=R'_5=R'_6=H$, $R_5=R_6=CH_3$, $R_4=CH(CH_3)_2$, $R'_4=C(CH_3)_2$, $n=2$
44	(VI)	(4)	C ₂₀	$R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=R_6=CH_3$, $R_4=CH(CH_3)_2$, $p=1$
45	(VII)	(4)	I	$R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$, $R_6=R_7=R_8=CH_3$, $p=1$
46	(VII)	(4)	C ₂₀	$R_1=R_2=R_3=H$, $R_4=R_5=R_6=CH_3$, $R_7=NO_2$, $p=3$
47	(VI)	(1)	-	$R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=R_6=CH_3$, $R_4=CH(CH_3)_2$
48	(VI)	(1)	-	$R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=CH_3$, R_6 と R_4 は一体となって $-S-CH=C(CH_3)-$
49	(VI)	(1)	-	$R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=R_6=CH_3$, $R_6=Ph$

表 1 (续)

No.	一般式	F	X
5 0	(VI)	(2)	-
5 1	(VI)	(2)	-
5 2	(VI)	(5)	C2O4
5 3	(VII)	(5)	C2O4
5 4	(V)	(6)	C2O4
5 5	(V)	(6)	C2O4
5 6	(VII)	(7)	8F4
5 7	(VII)	(7)	C2O4

表 1 (続 巻)

No.	一般式	F	X	
58	(V)	(8)	C20 ₄	$R_1=R_6=R_4=R_8=H, R_3=R_7=CH_3, R_5=OC_6H_5,$ $p=5, q=1$ $R_{10} = \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{---} N(C_2H_5)_2$
59	(VII)	(8)	C20 ₄	$R_1=R_6=R_8=R_4=H, R_3=R_7=CH_3, R_5=CH(CH_3)_2$ $p=5, q=2$ $R_{10} = \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{---} N^+(CH_3)_2$
60	(V)	(9)	C20 ₄	$R_1=R_6=R_8=R_4=H, R_3=R_7=CH_3, R_5=CH(CH_3)_2$ $p=5, q=1$ $R_{11} = \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{---} N-CH_3$
61	(VII)	(9)	C20 ₄	$R_1=R_3=R_6=R_4=R_8=R_7=H, R_5=n-C_6H_{11}$ $p=4, q=2$ $R_{11} = \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{---} N-C_6H_4OCH_3$
62	(V)	(9)	BF ₄	$R_1=R_3=R_6=H, R_2=R_7=CH_3, R_4 \text{ と } R_8 \text{ で } -S-CH=C(CH_3)- \text{ を形成}$ $p=5, q=1$ $R_{11} = \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{---} N$
63	(V)	(10)	C20 ₄	$R_1=R_3=R_6=R_8=H, R_2=R_7=CH_3, R_4=CH(CH_3)_2$ $p=4, q=1$ $R_{10}=R_{11} = \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{---} N(C_2H_5)_2$

表 1 (続 き)

No.	一般式	F	X
6 4	(VII)	(10)	C ₂ O ₄
			$R_1=R_2=R_3=R_4=H, R_5=R_7=CH_3, R_4=CH(CH_3)_2$ $p=3 \quad q=2$ $R_{10} = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} N(C_2H_5)_2$ $R_{10} = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} N^o(C_2H_5)_2$
6 5	(V)	(11)	C ₂ O ₄
			$R_1=R_2=R_3=R_4=H, R_5=R_7=CH_3, R_4=CH(CH_3)_2$ $p=3$ $R_{10} = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} N(C_2H_5)_2$
6 6	(V)	(12)	C ₂ O ₄
			$R_1=R_2=R_3=R_4=H, R_5=R_7=CH_3, R_4=CH(CH_3)_2$ $p=3, q=1, k=0, L=S$ $Z_{12} = \text{---} CH=CH-C- \begin{matrix} Ph \\ \\ Ph \end{matrix}$
6 7	(V)	(12)	C ₂ O ₄
			$R_1=R_2=R_3=R_4=R_{10}=H, R_5=R_6=R_7=CH_3, R_{14}=Ph$ $p=3, q=1, k=1, L=Te$ $Z_{12} = \text{---} CH=CH-C- \begin{matrix} Ph \\ \\ Ph \end{matrix}$
6 8	(VI)	(12)	C ₂ O ₄
			$R_1=R_2=R_3=R_4=R_{10}=H, R_5=R_7=CH_3, R_4=CH(CH_3)_2, R_{14}=Ph$ $p=2, q=2, k=1, L=Te$ $Z_{12} = \text{---} CH=CH-C- \begin{matrix} Ph \\ \\ Ph \end{matrix}$
6 9	(V)	(12)	BF ₄
			$R_1=R_2=R_3=R_4=H, R_5=R_7=CH_3, R_4=CH(CH_3)_2$ $p=3 \quad q=1 \quad k=0 \quad L=O$ $Z_{12} = \text{---} C=C- \begin{matrix} Ph \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

表 1 (續表)


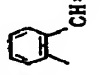


No.	一般式	X	Z ₁	Z ₂	M ₂	
70	(VII)	C ₂ O ₄	$\text{Ph}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}-$	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}-$	—	$\text{L}_1=\text{L}_2=\text{S} \quad n=k=s=1 \quad \text{r}_1'=\text{r}_4'=\text{Ph}$ $\text{r}_2'=\text{r}_3'=\text{r}_5'=\text{r}_6'=\text{r}_7'=\text{H}$
71	(VII)	C ₂ O ₄	$\text{t-C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{H})=\text{CH}-$	$\text{t-C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}-$	—	$\text{L}_1=\text{Te} \quad \text{L}_2=0 \quad n=k=s=1 \quad \text{r}_1'=\text{r}_4'=\text{t-C}_6\text{H}_5$ $\text{r}_2'=\text{r}_3'=\text{r}_5'=\text{r}_6'=\text{r}_7'=\text{H}$
72	(VII)	C ₂ O ₄	$\text{Ph}-\text{C}(\text{H})=\text{CH}-$	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}-$	—	$\text{L}_1=\text{Te} \quad \text{L}_2=\text{S} \quad n=k=s=1 \quad \text{r}_1'=\text{r}_4'=\text{Ph}$ $\text{r}_2'=\text{r}_3'=\text{r}_5'=\text{r}_6'=\text{r}_7'=\text{H}$
73	(IX)	I	—	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}-$		$\text{L}_2=0 \quad \text{r}_1'=\text{H} \quad \text{r}_1'=\text{C}_6\text{H}_5$ $k=s=p=0$ $\text{Y}=-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$
74	(IX)	C ₂ O ₄	—	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}-$		$\text{L}_2=\text{Te} \quad \text{r}_1'=\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{r}_1=\text{C}_2 \quad \text{r}_2'=\text{H}$ $\text{r}_1'=\text{Ph} \quad k=1 \quad p=s=0 \quad \text{Y}=-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$
75	(X)	C ₂ O ₄	—			$\text{L}_2=\text{NC}_6\text{H}_5 \quad \text{r}_1'=\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{r}_1=\text{C}_2$ $k=s=0 \quad p=1 \quad \text{Y}=-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$

表 1 (続 き)

No.	一般式	X	Z ₁	Z ₂	M ₀	
76	(X)	—	$\begin{array}{c} \text{t-C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{-C=CH-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{t-C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{-CH=C-} \end{array}$	—	$L_1=L_2=S \quad r_1'=r_4'=t\text{-C}_6\text{H}_5 \quad Z=Z_2$ $s=k=1 \quad r_3'=r_5'=H$
77	(X)	—	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{-C=CH-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{-CH=C-} \end{array}$	—	$L_1=L_2=S \quad r_1'=r_4'=Ph \quad r_3'=r_5'=H$ $Z=Z_2 \quad s=k=1$
78	(XI)	C ₆ O ₄	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{-C=CH-} \end{array}$	—	—	$L_1=Te \quad r_1'=Ph \quad r_3'=r_4'=r_5'=H$ $n=2 \quad k=1 \quad R_{1,2}=-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)_2$
79	(XI)	C ₆ O ₄	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \quad \\ \text{-C=CH-C=CH-} \end{array}$	—	—	$L_1=S \quad r_4'=r_5'=H$ $n=2 \quad k=0 \quad R_{1,2}=-\text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2$
80	(XI)	C ₆ O ₄	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{-C=CH-} \end{array}$	—	—	$L_1=S \quad r_1'=Ph \quad r_3'=r_4'=r_5'=H$ $n=2 \quad k=1 \quad R_{1,2}=\text{Ph}$

又、これらの有機色素と共に、耐光性の向上を目的として赤外線吸収剤などのスタビライザーや成膜性を向上させるために、記録層のスペクトル特性を、有機色素単独からなる記録層のスペクトル特性と変化させない様なバインダーを添加してもよい。

【0134】又、記録層の膜厚としては、基板上に形成したプリフォーマットを精度良く再生できる様に記録層が再生用光ビームに対して出来るだけ高い反射率、具体的には8%以上の反射率を示すことが望ましく、少なくとも反射率10%を示す厚さとするのが好ましく、特

に反射率が最大値を示す膜厚とするのが好ましい。

【0135】また、本発明に於て、隔離層4としては、記録層の発熱によって溶融、変形又は溶融及び変形を生じ記録層と記録補助層を連通せしめ、また非記録時には、記録層と記録補助層との間の相互作用を防止し、更に記録層と接触している状態では相互に拡散しないか、或いは拡散しても記録層のスペクトル特性の変化が殆んど生じないものが好ましい。

【0136】この様な隔離層の材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル、酢

酸セルロース、ポリカーボネート、ポリスチレンなどのポリマーや SiO_2 、 SiO 、 CS_2 、 Si_3N_4 などの無機材料を用いることができる。隔離層の厚さとしては、レーザ光の照射による記録時に記録層に生じる熱で溶融又は変形もしくは記録層のわずかな変形に追従して穴が形成されることが必要なことから、通常 $5\text{nm}\sim 250\text{nm}$ 、特に $20\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 、好ましくは $30\sim 100\text{nm}$ が望ましい。

【0137】この隔離層を設けることにより、記録層と記録補助層が直接接している光記録媒体よりも耐久安定性を向上させることができる。又、記録感度をこの隔離層を設けることによって、記録層と記録補助層が直接接している光記録媒体に比べ実質的に記録感度を低下させることができ、高強度の再生用光ビームを使用しても該光記録媒体に光学的変化を生じさせることがなく、高いコントラストの信号を再生することができる。

【0138】なお、この隔離層としてポリマーを用いる場合、ポリマー中に記録用光ビームを吸収して発熱する材料、例えば記録用光ビームの波長域に吸収極大を有する有機色素を含有させた場合、隔離層の形成によって低下した記録感度を或る程度回復させることができ、良好な記録感度を有し、且つ記録された情報を高いコントラスト比で再生可能な、高性能の光記録媒体を得ることができる。隔離層中に有機色素を分散させる場合、記録補助層との接触による拡散でスペクトル特性の変化が生じない様に含有量を $1\sim 5\text{wt}\%$ 、特に $1\sim 3\text{wt}\%$ とすることが好ましい。

【0139】本発明において、基板2はガラス板、透明セラミックス板、PVC、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリオレフィン樹脂等などの透明プラスチック板などを使用することができる。特に、光学的に複屈折が無く、かつ硬くて傷の付きにくいポリメチルメタクリレートが好ましい。基板は光学的に透明材料であることが好ましい。又、これらの基板の表面に、トラッキング用の溝やプレピット等が形成されていてもよい。

【0140】更にまた、保護基板7としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、塩化ビニル等を用いることができるが、特に薄い保護基板には屈曲に対して強く印刷用のインク等の密着性が良く、かつ安価なポリカーボネートが好ましい。

【0141】次に、本発明の光記録媒体は、例えば、基板2上に有機色素を含有する記録層3を公知の塗布方法、例えば、ディップコート、スプレーコート、スピナーコート、バーコート、ブレードコート、ロールコート、カーテンコート等の方法や、蒸着、スパッタリング等の真空成膜法を用いて所定の厚さに形成する。次いで、記録層3上に塗布、蒸着、或いはフィルムの積層によって隔離層4を所定の厚さに形成し、更に隔離層4上に記録補助層5を前述のポリマーの塗布もしくは前述の

ポリマーをフィルムとしたものを積層して形成した後、保護基板7を接着層6を介して貼り合わせることで製造できる。また、記録補助層5にフィルムを用いる場合、該フィルム上に隔離層4及び記録層3を順次積層して多層膜を形成し、図1に示す様に、この多層膜を基板もしくは保護基板上に接着層6を用いて固定することによっても製造できる。

【0142】接着層6としては、シリコン系常温硬化接着剤、エポキシ系常温硬化接着剤、ホットメルト系接着剤等の常温又は比較的低温で硬化、接着するタイプが好ましい。

【0143】次に、本発明の光記録媒体を用いた情報の記録及び再生方法について図3を用いて説明する。先ず、情報の記録モードについて説明する。図3に於て、1は記録・再生装置の駆動手段（不図示）で駆動されている本発明に係る光記録媒体である。ホストコンピュータから送られたデータはコントローラにてパラレルデータからシリアルデータへの変換、エラー訂正符号の付加等が行なわれた後、変調回路31によりシリアルデータはコード信号に変換される。また、光ヘッド30はコントローラによって光記録媒体1の記録／再生を行なう目的のトラック上に移動させられる。そして、コード信号に変換されたデータはレーザダイオードドライブ回路32によってレーザダイオード33に送られてデータの変調に応じて高レベルと低レベルとの間で強度の変化する記録用光ビームが放射される。

【0144】記録用光ビームは偏光ビームスプリッター(PBS)34を通った後、 $1/4$ 波長板(QWP)35を通過して円偏光に変わり、集光レンズ36によって直径約 $1\mu\text{m}$ のスポットに集束されつつ光記録媒体1の基板2に入射し記録層3を照射する。そして、記録用光ビームの強度が高レベルにあるときは、光記録媒体の記録層で発生した熱によって隔離層が破壊し、記録層と記録補助層が相溶状態となって固定され、低レベルにあるときは隔離層が破壊されない。その結果、相溶状態となっている部位10'は記録層のスペクトル特性が変化し情報が記録され情報レコードが形成される。又このとき、記録用光ビームの周波数と同一もしくはその近傍の領域に吸収極大波長を示す有機色素を隔離層に含有させた場合、高い記録感度が得られる。又、本発明に於て、記録補助層は記録及び／又は再生光の入射方向に対して記録層の反対側に設けるのが好ましい。

【0145】次に、本発明の光記録媒体に記録された情報の再生方法について説明する。即ち、再生モードに於ては、レーザダイオード33の変調、制御系31、32を適当に調整しレーザ出力の強度に変動を与えない。そして、レーザダイオードからの出力レベルは情報レコードの隔離層の破壊に必要なレベルより小さい値にセットする。そして、レーザビームは、PBS34、QWP35、集光レンズ36を経て、情報レコード1aの記録層

面に基板2を介して集束される。次いで、記録層面で反射された光は、再びQWPを通して偏光面が入射光と90°異なりPBS34で反射され光検出器37に入る。

【0146】光検出器37に入る光の強度は、集束ビームがビット10を有する記録層のビット部10上を通過することにより変化する。光検出器37の出力はプリアンプ38で増幅され、マトリックス回路38にて再生信号、フォーカスサーボ及びトラッキングサーボ用の信号となる。次いで、マトリックス回路を出た再生信号はコンパレータ39にてデジタル信号に変換された後、PLL回路でクロック信号を抽出し、このクロック信号を用いてデータ同期検出系40にて再生信号の同期復調を行なう。そして、復調回路41にて変調と逆のアルゴリズムで元のデータに戻された後、光ディスクコントローラに送られ、ホストコンピュータに読み取られる。

【0147】このとき、再生用光ビームの波長を記録層の非記録部の反射極大波長、もしくはその近傍に設定すると、記録部と非記録部との間のコントラストをより向上させることができる。

【0148】又、記録用光ビームと再生用光ビームの波長を変化させてもよく、例えば記録用光ビームの波長 λ_1 、再生用光ビームの波長を λ_2 としたとき、記録層に用いる有機色素として反射極大波長が λ_2 近傍にある有機色素を用い、隔離層に吸収極大波長が λ_1 近傍にある有機色素を含有させることにより、再生用光ビームの強度を大きくすることができるため記録コントラストが向上する。又、このとき、 λ_1 と λ_2 の関係を、 $\lambda_2 \leq \lambda_1$ とした場合、再生光による隔離層の破壊を完全に防止できるので好ましい。

【0149】以上説明した様に、本説明は有機色素からなる記録層に隔離層を介して記録補助層を積層して構成されているので、基板を通して比較的弱い光記録レーザー光（例えば、スポット径3 μm 、レーザーパワー3mW、レーザー照射時間10～50 μsec ）を照射すると、有機色素の極一部が熱分解するとともに、発生した熱によって前記有機色素からなる記録層と記録補助層の間に形成されている隔離層が溶融し、穴が形成される。その結果、溶融した色素分子が、該記録補助層に拡散及び／又は記録補助層が溶融し色素層に拡散し記録補助層と色素層との界面に色素と反応性記録層との混合状態が形成される。この結果、記録補助層内の極性基（例えば、アミド基、エーテル基、カルボニル基）と色素分子の相互作用により色素分子間の配列が変化し、記録レーザー光の照射部で有機色素記録層の反射率の変化が生じ、記録がなされるものである。

【0150】そして、本発明によれば、有機色素と記録補助層の相互作用を利用して記録を行なうため、従来知られている色素の熱分解および熱変形による記録ビットの形成とは異なり、貼り合わせ構造を有する記録媒体などにおいて、比較的低い記録パワーでも高品質な記録ビ

ットが得られる。

【0151】更に、従来の有機色素と他の物質を反応させて、有機色素の分子構造を破壊して光学的変化を生じさせる記録方法と異なり、本発明は有機色素の分子構造は変化させず有機色素と記録補助層の混合状態におけるスペクトル特性の変化を記録に用いており、この混合状態は熱的に安定なため、保存中に記録コントラストの変化しない耐久安定性に優れた光記録媒体が得られる。

【0152】本発明の光記録媒体は、密着構成を有する光記録媒体における小さな熱変形、熱分解により形成されるビットの小さな反射率の低下を、有機色素-記録補助層の相互作用により補い、大きな色素の反射率の低下が起こり、十分な記録コントラストを得ることができる。

【0153】すなわち、本発明の光記録媒体は、従来知られている有機色素の熱変形、熱分解が引き起こす反射率変化に、さらに色素と記録補助層の相溶が引き起こす反射率変化が加算され、低い記録エネルギーでも十分な記録コントラストが得られる。

【0154】さらに、本発明の光記録媒体は記録層と記録補助層の間に隔離層を設けたために、高温環境下において、記録補助層から遊離した物質が有機色素層に接触するのを防ぐことができ、耐環境性が向上する。

【0155】又、本発明に於ては、光記録媒体の記録感度を隔離層の記録用光ビームに対する感応性によって制御でき、高感度の光記録媒体から環境安定性や再生劣化の少ない光記録媒体まで目的に応じたものを製造し得る。

【0156】更にまた、図5に示す様に、平板状の基板51上に光硬化樹脂層52を形成し、該光硬化樹脂層52にトラック溝等を形成する方法（2P法）によって、形成した光記録媒体用基板は、従来耐溶剤性に優れる反面、記録層の変形を強く抑制し、記録感度を大幅に低下させてしまう問題点があったが、本発明によれば2P法で作製した光記録媒体用基板を用いても高感度の光記録媒体を得ることができる。

【0157】

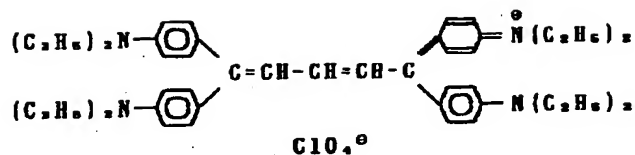
【実施例】以下に実施例を示し本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

基板として厚さ0.4mm、大きさ85mm×54mmで片面に幅3 μm 、ピッチ12 μm のトラック溝を有するポリメチルメタクリレートの光カード用基板を注型成形で作成した。次に、光カード用基板のトラック溝を形成した面に、下記構造式で表されるポリメチン系色素（有機色素No.5）をグラビアコーターで厚さ1000Åに塗布し記録層を設けた。なお、この厚さは波長830nmの光に対して最大反射率を示すものである（図6参照）。また、図7は実施例1に用いた有機色素の厚さ1000Åの薄膜の反射率と波長の関係を示すグラフ

である。

【0158】



【0159】次いで、記録補助層として厚さ30 μm のポリエステル系ポリマー（商品名：ケミット248；東レ（株）製）に無水フタル酸10wt%を混合したフィルムを積層した後、シリコン系接着剤（信越シリコン製、TSE3033）を用いて、0.3mm厚のポリカーボネート製保護基板を積層し、光カードを得た。

【0160】この光カードを光カード記録再生機（キャノン（株）製）に装着し、得られた光記録媒体に記録レーザーパワー3mW、波長830nm、パルス幅20 μs （レーザー光照射時間）、スポット径3 μm の半導体レーザービームを基板を通して入射させ記録を行なった。次いで、波長830nm、再生レーザーパワー0.2mWで記録部を再生したところ、コントラスト比 $[(R_1 - R_2) / R_1]$ は0.6と良好であった。但し、光カードの搬送速度は記録時120mm/sec、再生時480mm/secとした。又、 R_1 は非記録部の出力レベルで、 R_2 は記録部の出力レベルである。また、波長830nmの光に対する非記録部の反射は16%、記録部の反射率は3%であった。

【0161】次に、この光カードの非記録部の記録層の分光透過率及び、レーザービーム照射部（ピット）の分光透過率を瞬間マルチ測光システム（商品名：MCPDモデル1000；大塚電子（株））で測定した。その結果を図4に示す。なお図4に於て、（a）非記録部の記録層の分光透過率、（b）ピットの分光透過率である。また、上記の光カードを温度50℃、RH90%の条件下で1000hr放置した後のコントラストを測定したところ、コントラスト比の変化は初期値の10%以内であった。

【0162】比較例1

実施例1で用いた光カード基板上に厚さ1000Åに実施例1で用いた有機色素を塗布し、次いで光照射によりラジカルを発生する化合物として過酸化ベンゾイル9重量部をニトロセルロース1重量部と共にジクロロエタン1重量部、ジアセトンアルコール2重量部の混合液に溶解分散し、同様にグラビアコーターで塗布し、乾燥膜厚750Åの過酸化ベンゾイル含有層を成膜し、次いで実施例1と同様にして保護基板を積層し光カードを得た。この光カードに実施例1と同様に記録を行ない再生したところ、ピット部の反射率は8%で、コントラスト比は0.5であった。又ピット部の分光透過率を実施例1と同様に測定した。その結果を図4に（c）として示す。

【0163】また、上記の光カードを、温度50℃、R

【化41】

H90%の条件下で光カードの耐久性を調べたところ、耐久時間1000hrにおいて、記録ピットのサイズが拡大してピット間隔が記録時と変化し正確な情報の再生が不可能であった。

【0164】図4の（a）、（b）より、有機色素記録層の分光透過率（分光吸収）の波形が、記録レーザー光の波長 λ 付近でシフトする様な現象として観察され、830nmの波長の光に対して反射率は1.6%から3%に低下する。又実施例1のピット部での現象は、図4の（c）に示す有機色素の分解による記録部の分光透過率の波形と異なっていることから、従来の光記録媒体のピット部の色素の分解とは異なった変化が生じているものと考えられる。

【0165】参考例1

ガラス基板上に実施例1で用いたNo. 5の有機色素と、記録補助層の材料を1：20の割合（重量比）でジクロロベンゼンに溶解・分散させグラビアコーターで厚さ1000Åに塗布し、記録層を形成した。次いで、この記録層の分光透過率の測定を行なった。なお、測定はガラス基板を通して行なったものである。その結果を図4に（d）として示す。

【0166】次に、この記録層からジアセトンアルコールで有機色素を抽出した後、ガラス基板上に厚さ1000Åに塗布し、その分光吸収特性を測定したところ、最大吸収波長は実施例1の記録層の非記録部の吸収極大波長と一致し、またその分光吸収特性もほぼ一致した。このことから記録補助層と有機色素の混合状態では有機色素の分解を伴う反応は生じていないことが分かる。

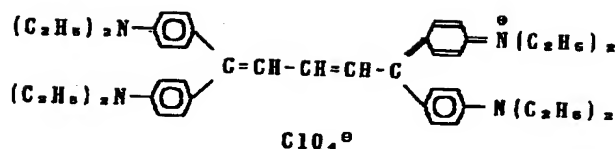
【0167】また、図4の（d）に示した参考例1の分光透過率の波形が実施例1のピット部の分光透過率の波形とほぼ一致していることから、本発明の記録が、有機色素の分解でなく、有機色素と記録補助層の拡散によるスペクトル特性の変化によるものであることが分かる。

【0168】実施例2

基板として厚さ0.4mm、大きさ85mm×54mmで片面に幅3 μm 、ピッチ12 μm のトラック溝を有するポリメチルメタクリレートの光カード用基板を注型成形で作成した。次に、光カード用基板のトラック溝を形成した面に、下記構造式で表されるポリメチン系色素（有機色素No. 5）をグラビアコーターで厚さ1000Åに塗布し記録層を設けた。

【0169】

【化42】



【0170】次に、上記記録層上に、隔離層として厚み1000Åのポリバラキシレンの蒸着フィルムを積層し、次いで記録補助層として厚さ30μmのポリエステル系ポリマー（商品名：ケミット248；東レ（株）製）に無水フタル酸10wt%を混合したフィルムを積層した後、シリコン系接着剤（信越シリコン製、TS E3033）を用いて、0.3mm厚のポリカーボネート製保護基板を積層し、光カードを得た。

【0171】この光カードを光カード記録再生機（キャノン（株）製）に装着し、得られた光記録媒体を記録レーザーパワー3mW、波長830nm、パルス幅20μsec（レーザー照射時間）、スポット径3μmで記録し、再生レーザーパワー0.2mWで再生したところ、コントラスト比は0.6と良好であった。但し、光カードの搬送速度は記録時100mm/sec、再生時400mm/secとした。

【0172】また、上記の光カードを、温度50℃、RH90%の条件下で光カードの耐久性を調べたところ、耐久時間1000hrにおいてもコントラスト比の変化は初期値の5%以内であった。

【0173】比較例2

実施例1の光カードに於いて、記録補助層を除き接着層としてエチレン-酢酸ビニル系ホットメルトフィルム（ヒロダイン7580；ヒロダイン（株）製）を用いた以外は実施例1と同様にして光カードを作製した。この光カードを用いて実施例1と同様にして記録・再生を行なったところ、コントラスト比は0.3であった。更に、耐久試験後のコントラスト比の変化率は最大20%であった。

【0174】実施例3

実施例2の記録補助層にポリエステル系ポリマーPH413（日本マタイ製）に無水マレイン酸を10wt%混合したフィルムを用いても実施例1と同等の感度を有する光記録媒体を得ることができた。

【0175】実施例4

実施例2の光カードの記録補助層にポリアミド系ポリマ

紫外線硬化樹脂の組成

ウレタンアクリレート

ネオペンチルグリコール変性

トリメチロールプロパンジアクリレート

1-ヒドロキシシクロヘキシル

フエニルケトン

30重量部

67重量部

3重量部

【0182】次に、この光カード用基板に実施例2と同様にして記録層、隔離層、記録補助層及び保護基板を積層して光カードを形成した。この光カードに実施例2と

ー：ダイアミド（ダイセル化学製）に無水フタル酸を5wt%混合したフィルムを用いて作製した光記録媒体に、実施例2と同様な方法で記録しても、記録コントラストが0.7の高感度な結果を得ることができた。

【0176】実施例5

実施例2の光カードの記録補助層にエポキシ系ポリマーPHE411（日本マタイ製）にフタル酸5wt%添加したフィルムを用い、実施例2と同様な方法で記録すると、記録コントラストが0.5の高感度な光記録媒体を得ることができた。

【0177】実施例6

実施例2の隔離層を厚み500Åのポリスチレンフィルムに変えても実施例2と同等な光記録媒体が得られた。

【0178】実施例7

実施例6の光カードに於いて、隔離層として、ポリスチレンに記録層に用いたNo.5の有機色素を2wt%を添加し、メチルエチルケトンに1wt%溶解分散させ、記録層上にスピコートで厚さ500Åに塗布した以外は、実施例6と同様にして光カードを作製した。

【0179】この光カードを実施例2の記録・再生条件に於て、記録速度120mm/sec、再生速度480mm/secとした以外は同じ条件でコントラスト比0.7が得られた。又耐久後のコントラスト比の変化率は10%以内であった。

【0180】実施例8

図5に示す様に、基板として厚さ0.4mm、大きさ85mm×54mmのポリカーボネート樹脂製基板51上に、下記の組成から成る紫外線硬化樹脂52を厚さ40μmに塗布した。次いで、溝幅3μm、ピッチ12μm、溝深さ3000Åの光カード用トラック溝に対応するパターンを有するスタンパーを、該紫外線硬化樹脂層に密着させ、紫外線（2KW高圧水銀ランプ、300mW/cm²）を照射して紫外線硬化樹脂を硬化させた後、スタンパーを剥離して光カード用基板2を得た。

【0181】

同様にして記録・再生を行なったところ、コントラスト比は0.5と良好な値を示した。

【0183】比較例3

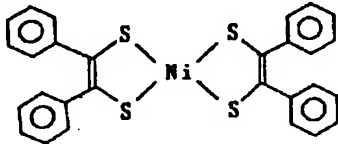
実施例8に於て、隔離層及び記録補助層を除いた光カードを作製し、実施例8と同様にして記録・再生を行なったところ、コントラスト比は0.1で光カードとして実用にはならなかった。

【0184】実施例9

実施例1で用いた記録補助層の上に吸収極大波長を860nmに有する下式に示す有機色素を0.05wt%、ホルムアミド1wt%、酢酸セルロース1wt、アセトン97.8wt%の溶液を塗布して、厚さ1000Åの隔離層を形成した。次いで、記録層として反射極大波長を780nmに有するNo.40の有機色素のジクロロエタン3wt%溶液を実施例8で作製した基板上に塗布して厚さ600Åの記録層を形成した。

【0185】

【化43】



【0186】次に、記録層と隔離層が接する様に重ね合せた後、ゴム系ホットメルト接着剤（商品名：メルترون3S42；ダイアボンド工業（株）製）を介して記録補助層に保護基板を積層して光カードを作製した。

表 2

	色素 No.	隔離層	記録補助層 ポリマー／極性化合物	コントラスト	耐久後の コントラスト
実施例10	No. 2	—	ナイロン／マレイン酸 (10wt%)	0.7	±10%以内
実施例11	No. 26	—	セルロース／ベンズア ミド (10wt%)	0.5	±10%以内
実施例12	No. 72	バラキシレン (300 Å)	ナイロン／テレフタル 酸メチル (10wt%)	0.6	±10%以内
実施例13	No. 74	バラキシレン (300 Å)	ポリエステル／フタル 酸 (5wt%)	0.7	±10%以内

【0191】

【表13】

表 3

	コントラスト	耐久後のコントラストの変化率
比較例4	0.2	20%
比較例5	0.1	10%
比較例6	0.2	15%
比較例7	0.2	15%

【0192】実施例14

厚さ1.2mm、外径130mm、内径15mmで、一方の表面に幅0.6μm、ピッチ1.6μm、深さ11

【0187】この光カードを光カード記録・再生装置に装着し、搬送速度120mm/secで波長780nm、レーザーパワー3mW、パルス幅20μsec、スポット径3μmで記録を行ない、次いで、搬送速度480mm/sec、波長830nm、レーザーパワー0.3mWで再生したところ、コントラスト比は0.6と良好で、耐久試験後のコントラストの変化は殆んど見られなかった。

【0188】実施例10～13

実施例8の光カードに於て、有機色素層、隔離層及び記録補助層として表1に示す材料を用いた以外は実施例2と同様に光カードを作製した。この光カードについて、実施例2と同一の条件にて記録及び再生を行なってコントラスト比を測定し、また耐久試験後のコントラストの変化について測定した。以上の結果を表2に示す。

【0189】比較例4～7

実施例10～13に於て、記録補助層及び隔離層を省略した光カードを各々作製し、上記実施例10～13と同様にして光カードを作製し、コントラスト比、及び耐久試験後のコントラスト比の変化について測定した。その結果についても表3に示した。

【0190】

【表12】

00Åのスパイラル状のトラック溝を有するガラス製光ディスク用基板をリアクティブ・イオン・エッチング法を用いて作製した。この光ディスク用基板のトラック溝

形成面にNo. 5の有機色素のジクロロメタンの4wt %溶液をスピンコーターで塗布して厚さ1000Åの記録層を形成した。

【0193】次いで、記録層上に隔離層として100Åのポリスチレンを塗布し、更に記録補助層として、ナイロンにフタル酸を10wt %混合した厚さ30μmのフィルムを積層し、その上にゴム系ホットメルト接着剤(商品名:メルترون3S49;ダイアボンド工業(株)製)を介して厚さ1.2mm、直径130mmのガラス製保護基板を接着し、光ディスクを作製した。

【0194】この光ディスクを光ディスク評価装置(商品名:OMS-1000;ナカミチ(株)製)に装着し、波長830nm、ビーム径1.6μm、パワー8.0mWの記録用光ビームを用い、光ディスクを線速度7m/secで回転させて記録パルス巾0.2μsで情報

の記録を行なった。なお、記録用光ビームは透明基板を通る様に入射させた。

【0195】波長830nm、ビーム径1.6μm、パワー0.5mWの再生用光ビームを透明基板を通過する様に入射させて情報の再生を行ない、記録コントラストを測定した。更にまた、この光ディスクを温度50℃、RH90%の条件下で、1000hr放置した後の再生信号(RF出力)の変化を測定した。

【0196】比較例8

10 実施例14に於て隔離層及び記録補助層を除いた光ディスクを作製し、実施例14と同一の条件で記録及び再生を行ないコントラストを測定し、耐久後の変化も測定した。以上の結果を表4に示す。

【0197】

【表14】

表 4

	コントラスト比	耐久後のコントラスト比
実施例14	0.6	10%以内
比較例8	0.3	10%

【0198】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、密着構成を有する光記録媒体における小さな熱変形、熱分解により形成されるピットの小さな反射率の低下を、有機色素-記録補助層の相互作用により補い、大きな色素の反射率の低下が起こり、比較的低い記録パワーでも高品質な記録ピットが得られ、十分な記録コントラストを得ることができる。

【0199】更に、本発明は有機色素の分子構造は変化させず有機色素と記録補助層の混合状態におけるスペクトル特性の変化を記録に用いており、この混合状態は熱的に安定なため、保存中に記録コントラストの変化しない耐久安定性に優れた光記録媒体への記録を行うことができる。

【0200】さらに、本発明によれば、光記録媒体の記録層と記録補助層の間に隔離層を設けたために、高温環境下において、記録補助層から遊離した物質が有機色素層に接触するのを防ぐことができ、耐環境性が向上する。

【0201】また、本発明によれば、上記の光記録媒体に優れたS/N比を示す記録を行なうことができ、さらにコントラストの優れた再生を行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体を示す概略断面図である。

【図2】本発明の光記録媒体の記録部の模式図断面図である。

【図3】本発明の光記録媒体の記録・再生システムの概略図である。

【図4】記録層の非記録部、従来の光記録媒体の記録部、本発明による記録部の分光透過率を示すグラフである。

【図5】本発明の光記録媒体の他の実施態様を示す概略断面図である。

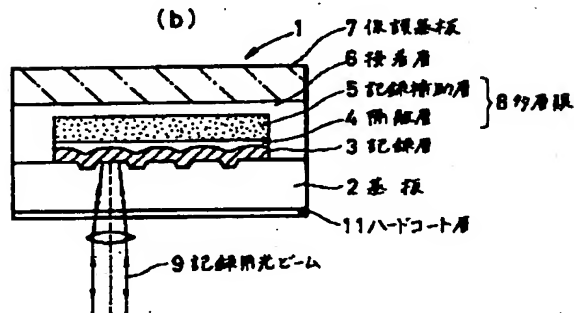
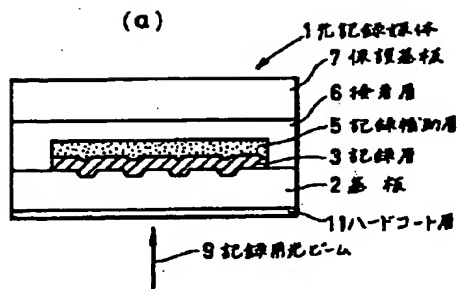
【図6】波長830nmの光に対する実施例1に用いた有機色素薄膜の反射率の膜厚依存性を示すグラフである。

【図7】実施例1に用いた有機色素の厚さ1000Åの薄膜の反射率と波長の関係を示すグラフである。

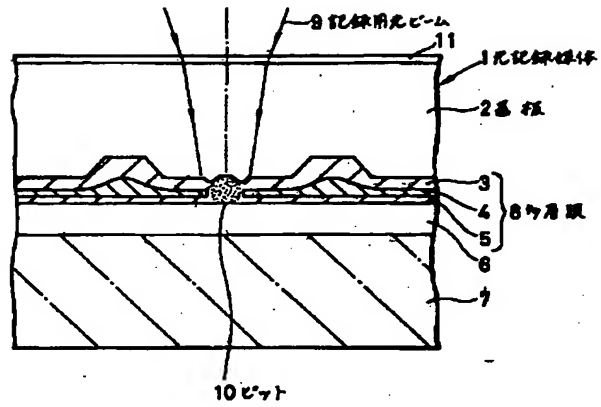
【符号の説明】

- 1 光記録媒体
- 2 基板
- 3 記録層
- 4 隔離層
- 5 記録補助層
- 6 接着層
- 7 保護基板
- 8 多層膜
- 9 記録用光ビーム
- 10 ピット
- 11 ハードコート層
- 51 平板状の基板
- 52 光硬化樹脂層

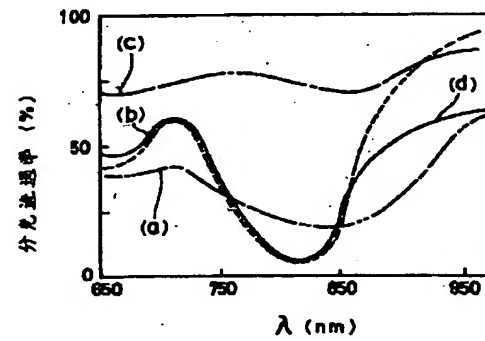
【図1】



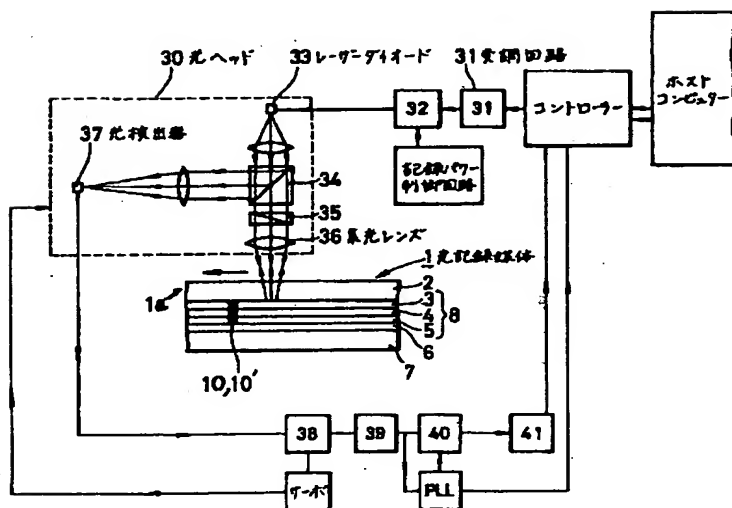
【図2】



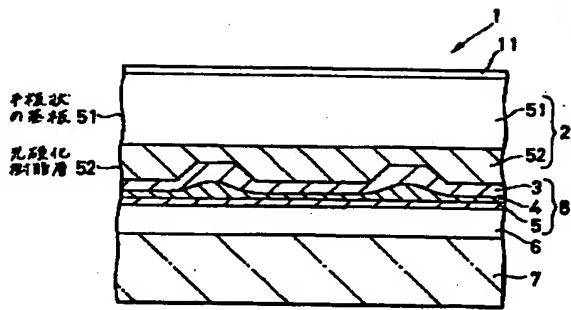
【図4】



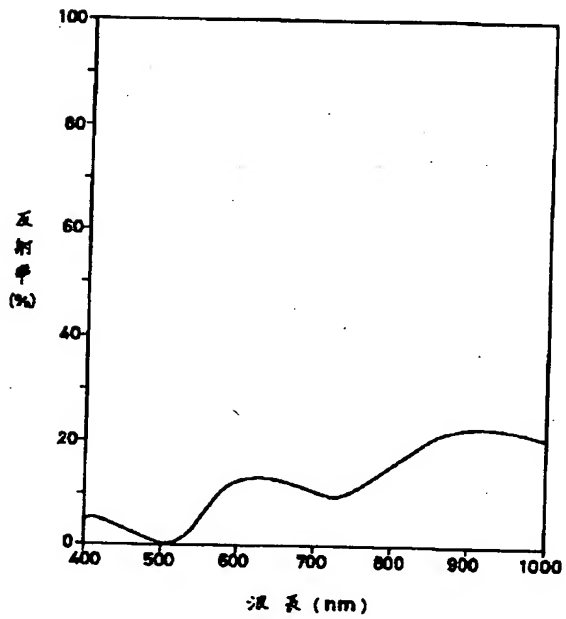
【図3】



【図5】



【図7】



【図6】

